

09.4.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 0 7 8 2 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 1 0 7 8 2 1 ]

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT

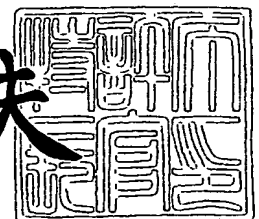
出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4226

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
    阪工場内

    【氏名】 高木 彰

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
    阪工場内

    【氏名】 橋本 友道

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大  
    阪工場内

    【氏名】 三枝 一範

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを含有する難燃性に優れた樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) オルガノシロキサンに膨潤するポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン 30～95 重量部の存在下に (B) 分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50 重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50 重量%からなるビニル系単量体 0～10 重量部を重合し、さらに (C) ビニル系単量体 5～70 重量部 ((A)、(B) および (C) 合わせて 100 重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 2】 膨潤する前のシードポリマーの粒子径を 0.001～0.03  $\mu\text{m}$  にすることを特徴とする請求項 1 記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 3】 シードポリマーの  $T_g$  が 0℃以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 4】 ポリオルガノシロキサンに対するシードポリマーの割合が 0.1～10 重量%であることを特徴とする請求項 1～3 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 5】 シードポリマー (固形分) の 50 倍量 (重量) のオルガノシロキサンをシードポリマーラテックスに添加して 23℃で 1 時間攪拌後のラテックス粒子径と攪拌前のラテックス粒子径の比から求めた膨潤体積比で 3～50 倍であることを特徴とする請求項 1～4 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 6】 シードポリマー (固形分) の 50 倍量 (重量) のオルガノシロキサンをシードポリマーラテックスに添加して 23℃で 1 時間攪拌後のラテックス粒子径と攪拌前のラテックス粒子径の比から求めた膨潤体積比で 5～25 倍であることを特徴とする請求項 1～4 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含

有グラフト共重合体。

【請求項 7】 ビニル系単量体 (C) が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、(メタ) アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体である請求項 1～6 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体。

【請求項 8】 請求項 1～7 何れかに記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤。

【請求項 9】 熱可塑性樹脂 100 重量部に対して請求項 8 記載の難燃剤 0.1～20 重量部を配合してなる樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体およびそれを含有する難燃性と耐衝撃性に優れた樹脂組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ポリカーボネート系樹脂は、優れた耐衝撃性、耐熱性、電気的特性などにより、電気・電子重量部品、OA 機器、家庭用品あるいは建築材料として広く用いられている。この樹脂はポリスチレン系樹脂などに比べると高い難燃性を有しているが、高い難燃性が要求される電気・電子重量部品、OA 機器などの分野に使用される場合には各種難燃剤の添加により更に難燃化が行われる。難燃化には有機ハロゲン系化合物や有機リン系化合物の添加が従来広く行なわれているが、これらの化合物の多くは毒性の面で問題があり、近年、非ハロゲン・非リン系難燃剤による難燃化の要求が高まりつつある。

##### 【0003】

非ハロゲン・非リン系難燃剤としては、ポリオルガノシロキサン系化合物の利用が提案されている。たとえば、特許文献 1 には、モノオルガノポリシロキサン

からなるシリコーン樹脂を非シリコーンポリマーに混練することで難燃性樹脂がえられることが記載されている。また、特許文献2には、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル（メタ）アクリレートゴムとからなる複合ゴムにビニル系単量体をグラフト重合した複合ゴム系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。特許文献3には、芳香族基を有するポリオルガノシロキサンとビニル系重合体との複合粒子にビニル系単量体をグラフトしたポリオルガノシロキサン系難燃剤を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。特許文献4には、0.2  $\mu\text{m}$ 以下のポリオルガノシロキサン粒子にビニル系単量体をグラフト重合したポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで難燃性樹脂組成物が得られることが記載されている。

**【0004】**

しかしながら、前記公報記載のシリコーン樹脂は難燃性の付与の効果が不十分で、大幅な難燃性の向上を期待する市場の要望に応えることは難しい。

**【0005】****【特許文献1】**

特開昭54-36365号公報

**【0006】****【特許文献2】**

特開2000-17029号公報

**【0007】****【特許文献3】**

特開2000-226420号公報

**【0008】****【特許文献4】**

特開2000-264935号公報

**【0009】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体を用いて、難燃性に優れた樹脂組成物を提供することである。

### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、オルガノシロキサンに膨潤するポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサンを含有するグラフト共重合体は、それを配合した熱可塑性樹脂組成物の難燃性を向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。

### 【0011】

すなわち、本発明は、

(A) オルガノシロキサンに膨潤するポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン 30～95 重量部の存在下に (B) 分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50 重量% およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50 重量% からなるビニル系単量体 0～10 重量部を重合し、さらに (C) ビニル系単量体 5～70 重量部 ((A)、(B) および (C) 合わせて 100 重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項 1)、

膨潤する前のシードポリマーの粒子径を 0.001～0.03  $\mu\text{m}$  にすることを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項 2)、

シードポリマーの  $T_g$  が 0℃ 以下であることを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項 3)、

ポリオルガノシロキサンに対するシードポリマーの割合が 0.1～10 重量% であることを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (請求項 4)、

シードポリマー（固形分）の50倍量（重量）のオルガノシロキサンをシードポリマーラテックスに添加して23℃で1時間攪拌後のラテックス粒子径と攪拌前のラテックス粒子径の比から求めた膨潤体積比で3～50倍であることを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（請求項5）、

シードポリマー（固形分）の50倍量（重量）のオルガノシロキサンをシードポリマーラテックスに添加して23℃で1時間攪拌後のラテックス粒子径と攪拌前のラテックス粒子径の比から求めた膨潤体積比で5～25倍であることを特徴とする上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（請求項6）、

ビニル系単量体（C）が、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体およびカルボキシル基含有ビニル系単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体（請求項7）、

上記記載のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤（請求項8）、

熱可塑性樹脂100重量部に対して上記記載の難燃剤0.1～20重量部を配合してなる樹脂組成物（請求項9）、

に関する。

## 【0012】

### 【発明の実施の形態】

本発明のポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、（A）オルガノシロキサンに膨潤するポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン30～95重量部の存在下に（B）分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体（b-1）100～0重量%およびその他の共重合可能な単量体（b-2）0～50重量%からなるビニル系単量体0～10重量部を重合し、さらに（C）ビニル系単量体5～70重量部（（A）、（B）および（C）合わせて100重量部）を重合してえられるものである。

## 【0013】

本発明に用いるシードポリマーは、オルガノシロキサンを添加した際に膨潤するのであればよく、親水性の有無は問わない。通常の乳化重合でも得られるが、合成法を特に限定しない。シードポリマーは、アクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエンスチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。

#### 【0014】

シードポリマーのオルガノシロキサンに対する膨潤性を向上させる方法としては、シードポリマーのT<sub>g</sub>を低くすることやシードポリマーの粒子径を小さくすることが有効である。特に後者の効果は非常に大きい。したがってシードポリマーのT<sub>g</sub>は0℃以下が好ましく、更には-20℃以下が好ましい。また、ラテックス状態でのシードポリマーの粒子径は、好ましくは0.001~0.03 μm、更には0.005~0.01 μmにすることが好ましい。上記範囲内であれば、シードポリマーをは安定的に合成することが容易であり、良好な膨潤性が得られ、最終成形体の難燃性が向上する。

#### 【0015】

シードポリマーの膨潤性は、シードポリマー（固形分）の50倍量（重量）のオルガノシロキサンをシードポリマーラテックスに添加して23℃で1時間攪拌した際のラテックス粒子径と攪拌前のラテックス粒子径の比から求めた膨潤体積比で、好ましくは3~50倍、更には5~25倍であることが好ましい。

#### 【0016】

シードポリマーは、ポリオルガノシロキサンに対して、好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.5~3重量%を使用する。0.1重量%より少ないと重合時間が非常に長くなり、でき上がりのポリオルガノシロキサンの粒子径が大きくなり過ぎて最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下する場合がある。シードポリマー量が10重量%を越えると、ポリオルガノシロキサン粒子中にポリオルガノシロキサン以外の燃え易い成分が増えるため、最終成形体の難燃性が低下する恐れがある。

#### 【0017】



本発明に用いるポリオルガノシロキサン重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することができる。

#### 【0018】

使用されるオルガノシロキサンは、一般式  $R_m SiO_{(4-m)/2}$  (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。

#### 【0019】

オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

#### 【0020】

本発明に用いることができるグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。

#### 【0021】

このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは3～7重量%である。グラフト交叉剤の使用

量が多過ぎると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が低下する場合があります、グラフト交叉剤の使用量が少な過ぎると最終成形体の成形性が低下する場合があります。

#### 【0022】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (A) の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1, 3ビス〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1-〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕-3-〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼン、1-〔1- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕-4-〔2- (ジメトキシメチルシリル) エチル〕ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。これら架橋剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量は、ポリオルガノシロキサン (A) に対して好ましくは10重量%以下、更に好ましくは3.0重量%以下を使用することができる。10重量%を超えると、ポリオルガノシロキサン (A) の柔軟性が損なわれ、最終成形体の耐衝撃性が低下する場合があります。

#### 【0023】

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (A) の平均粒子径は0.008~0.6  $\mu\text{m}$ が好ましいが、0.01~0.3  $\mu\text{m}$ にするとさらに好ましい。平均粒子径が0.008  $\mu\text{m}$ 未満のものを安定的に得ることは難しい場合があります、0.6  $\mu\text{m}$ を越えると最終成形体の難燃性や耐衝撃性が悪くなることがある。

#### 【0024】

本発明に用いるビニル系単量体 (B) は、難燃化効果および耐衝撃性改良効果を向上させるために使用するものであり、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100~50%、好ましくは100~80%、およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0~50%、好ましくは0~20%からなる。多官能性単量体 (b-1) の量が少なすぎる場合、共重合可能な単量

体 (b-2) の量が多すぎる場合、いずれも、最終的にえられるグラフト共重合体の耐衝撃性改良効果が低くなる傾向にある。

#### 【0025】

多官能性単量体 (b-1) の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

他の共重合可能な単量体 (b-2) の具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

#### 【0027】

本発明に用いるビニル系単量体 (C) は、グラフト共重合体と熱可塑性樹脂との相溶性を確保して熱可塑性樹脂にグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記ビニル系単量体 (B) 中のその他の共重合可能な単量体 (b-2) と同じもの、即ち、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体などが挙げられる。

#### 【0028】

上記のようにして得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体ラテックスから該グラフト共重合体を分離する方法としては、特に限定はなく、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する

方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

#### 【0029】

このようにして得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂に配合することにより、難燃性・耐衝撃性に優れた樹脂組成物を与える。

#### 【0030】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネートを50%以上含んだポリカーボネート系樹脂が良好な難燃性が得られるという点で好ましい。ポリカーボネート系樹脂の好ましい具体例としては、ポリカーボネート、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート混合樹脂、及び、ポリカーボネート/ポリブチレンテレフタレート混合樹脂などのポリカーボネート/ポリエステル混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリルースチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/ブタジエンスチレン共重合体(HIPS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(ABS樹脂)混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエンゴム- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/スチレン-ブタジエンゴム-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体混合樹脂、ポリカーボネート/アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)混合樹脂などを用いることができる。

#### 【0031】

熱可塑性樹脂に対する前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の添加量としては、難燃性の点から熱可塑性樹脂100重量部に対して、当該グラフト共重合体0.1~20重量部を配合することが好ましい。0.1重量部より少ないと最終成形体の難燃性が向上しない場合がある。また、20重量部を越えると成形体の成形性(特に流動性)が大きく低下する場合がある。

#### 【0032】

ラテックスから凝固・熱処理・脱水・乾燥されたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体からなる難燃剤粉体と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなど

で熔融混練することにより行うことができる。

#### 【0033】

このとき、通常使用される、配合剤、すなわち酸化防止剤、滴下防止剤、高分子加工助剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子滑剤などを配合することができる。

#### 【0034】

難燃性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、すなわち、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

#### 【0035】

本発明の難燃性樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、たとえば、デスクトップ型コンピューター、ノート型コンピューター、タワー型コンピューター、サーバー型コンピューター、プリンター、コピー機などの難燃性が必要となる用途があげられる。

#### 【0036】

得られた成形品は難燃性と耐衝撃性に優れたものとなる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

#### 【0038】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

##### [重合転化率]

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$  で算出した。

##### [体積平均粒子径]

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (LEED & NORTHRUP INSTRUMENTS) 社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

[耐衝撃性]

ASTM D-256 に準じて、ノッチつき 1/8 インチバーを用いて -10℃でのアイゾット試験により評価した。

[難燃性]

UL 94 V 試験により評価した。

[膨潤性]

シードポリマーのラテックスに関して、MICROTRAC UPAによって粒子径を測定した。シードポリマー (固形分) の 50 倍量 (重量) のオルガノシロキサン (オクタメチルシクロテトラシロキサン) 及びそれと同量の 0.1 重量%エマール 2 F (花王株式会社製) 水溶液を混合し乳化した液を、5 重量%のシードポリマーのラテックスに混合し、23℃で1時間攪拌してMICROTRAC UPAによって粒子径を測定した。下記の計算式により膨潤体積比を求めた。

【0039】

膨潤体積比 = (膨潤後粒子径 / 膨潤前粒子径)<sup>3-1</sup>

[T<sub>g</sub>]

シードポリマーのT<sub>g</sub>は示差熱分析 (DTA) により求めた。

(実施例 1~3、比較例 2, 3)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに、純水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) を表1に示す量 (固形分) を混合したのち50℃に昇温し、液温が50℃に達した後、窒素置換を行う。その後、表1に示した混合比のブチルアクリレートとスチレンの混合液10重量部、パラメentanハイドロパーオキサイド0.01重量部を加える。30分のち硫酸第一鉄 (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 0.002重量部、エチレンジアミ

ンテトラアセティックアシッド・2Na塩 0.005 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 重量部を加えてさらに 1 時間重合させた。その後、表 1 に示した混合比のブチルアクリレートとスチレンの混合液 90 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0.1 重量部の混合液を 3 時間かけて連続追加する。2 時間の後重合を行いシードポリマーラテックス（シード 1～5）を得た。合成後の体積平均粒子径、膨潤度を測定し、その結果を表 1 に示した。

#### 【0040】

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、表 2 に示されるシードポリマーを 2 重量部仕込んだ。その後、純水 300 重量部、SDBS 0.5 重量部（固形分）、オクタメチルシクロテトラシロキサン 95 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン（MPDS）5 重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで 7000 rpm で 5 分間攪拌してエマルションを調製して一括で添加した。

#### 【0041】

つぎに 10% ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液 1 重量部（固形分）を添加し、攪拌しながら窒素気流下で 80℃ まで昇温した。80℃ で 6 時間攪拌を続けた後 25℃ に冷却して 20 時間放置した。その後、水酸化ナトリウムで pH を 6.5 にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。

#### 【0042】

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 240 重量部、および上記ポリオルガノシロキサン粒子 70 重量部（固形分）を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で 40℃ まで昇温した。40℃ 到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート（SFSS）0.2 重量部、エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム（EDTA）0.01 重量部、硫酸第一鉄 0.0025 重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル（ALMA）3 重量部とクメンヒドロパーオキサイド 0.01 重量部（固形分）の混合物を一括で追加し、40℃ で 1 時間攪拌を続けた。そののち、メタクリル酸メチル（MMA）30 重量部とクメンヒドロパーオキサイド 0.06 重量部（固形分）の混合物を 1.5 時間かけて滴下追加し、追加終了後 1 時間攪拌を続けてグラ

フト共重合体ラテックスを得た。体積平均粒子径を表 2 に示す。

【0043】

つづいて、ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を 15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液 4 重量部（固形分）を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを 95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を得た。

【0044】

つぎにポリカーボネート樹脂（出光石油化学株式会社製 タフロン FN1900A）および上記ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体を用いて表 2 に示す組成で配合した。なお滴下防止剤はポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業株式会社製 ポリフロン FA-500）、安定剤はリン系酸化防止剤（旭電化株式会社製 アデカスタブ PEP36）とフェノール系安定剤（ICI ジャパン社製 トパノール CA）の混合物を示す。

【0045】

得られた配合物を 2 軸押出機（日本製鋼株式会社製 TEX44SS）で 270℃にて熔融混練し、ペレットを製造した。得られたペレットをシリンダー温度 280℃に設定した株式会社ファナック（FANUC）製の FAS100B 射出成形機で 1/8 インチの耐衝撃性評価用試験片および 1/16 インチの難燃性評価用試験片を作成した。得られた試験片を用いて前記評価方法に従って評価した。成型体の耐衝撃性と難燃性の結果を表 2 に示す。

（比較例 1）

ポリオルガノシロキサンラテックスの重合時にシードポリマーを無添加にする以外は実施例 1 と同様に合成・凝固・熱処理・脱水乾燥粉末化・配合・成型・評価を行いその結果を表 2 に示した。

（比較例 4）

ポリカーボネート樹脂との配合においてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を無添加にする以外は実施例 1 と同様に配合・成型・評価を行いその結果を表 2 に示した。

【0046】



【表 1】

	シード 1	シード 2	シード 3	シード 4	シード 5
ドデシルベンジンスルホン酸ソーダ (phr)	24	16	16	6	6
ブチルアクリレート (%)	100	100	80	100	0
スチレン (%)	0	0	20	0	100
T <sub>g</sub> (°C)	-45	-45	-15	105	-45
平均粒子径 (μm)	0.008	0.02	0.02	0.05	0.05
膨潤性 (倍)	20	15	12	1	0.5

【0047】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合	ポリカーボネート(部)	100	100	100	100	100	100
	滴下防止剤(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	安定剤(部)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	難燃剤添加量(部)	3	3	3	3	3	---
	シードポリマー	シード 1	シード 2	シード 3	---	シード 4	---
難燃剤	シード量(部)	2	2	2	---	2	---
	グラフト交叉剤	MPDS	MPDS	MPDS	MPDS	MPDS	---
	一段グラフト	ALMA	ALMA	ALMA	ALMA	ALMA	---
	二段グラフト	MMA	MMA	MMA	MMA	MMA	---
	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	0.23	0.23	0.25	0.2	0.2	---
特性	耐衝撃性	Izod強度( $\text{kJ/m}^2$ )		20	20	20	14
		総燃焼秒数(sec)		40	45	90	130
	UL94V判定		V-0	V-0	V-2	V-2	Not-V

【0048】

## 【発明の効果】

粒子径を0.001～0.03 $\mu\text{m}$ にすることなどによってオルガノシロキサンに膨潤するようにしたポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン30～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体100～0重量%およびその他の共重合可能な単量体0～50重量%からなるビニル系単量体0～1

0重量部を重合し、さらにビニル系単量体5～70重量部を重合して得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体を熱可塑性樹脂に配合することで、耐衝撃性を付与することができ、且つ、従来の難燃性樹脂組成物に比して優れた難燃性を有する樹脂組成物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン・非リン系難燃剤として利用できる難燃性に優れたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の提供および該グラフト共重合体を用いて、難燃性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) オルガノシロキサンに膨潤するポリマーをシードポリマーとして用いたシード重合により得られるラテックス状態のポリオルガノシロキサン 30～95 重量部の存在下に (B) 分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b-1) 100～50 重量%およびその他の共重合可能な単量体 (b-2) 0～50 重量%からなるビニル系単量体 0～10 重量部を重合し、さらに (C) ビニル系単量体 5～70 重量部 ((A)、(B) および (C) 合わせて 100 重量部) を重合してえられるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体、及び該グラフト共重合体を配合した樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-107821

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社